

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-173774

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-370322

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.2001

(72)Inventor : KAWAI TAKANOBU
WAKIZAKA TAKASHI
MOTOKAWA KENICHI
KATAOKA KYOKO

(54) ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS
MANUFACTURING METHOD AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING SAME
ANODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode material for a lithium ion secondary battery of high capacity, heavy load characteristics and excellent handling whose decomposition can be restrained even under existence of propylene carbonate used for portable equipment or the like such as a cellular phone, a PDA, and a personal computer, and its manufacturing method, as well as a lithium ion secondary battery using the anode material.

SOLUTION: The anode material for the lithium ion secondary battery wholly consists of graphite with its core material made of graphite particles, covered with a basal surface (100) and/or an amorphous coated part formed of a graphite skeleton. As the manufacturing method of an anode material for the lithium ion secondary battery, an amorphous pitch or crystalline pitch is first coated on a particle surface of a core material of carbon or graphite nature by a mechanochemical method, and then, is made unfusible, carbonized and graphitized so that a whole part covered with a basal face (100) with a particle surface formed of a carbon skeleton and/or an amorphous coated part is composed of graphite.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-173774

(P2003-173774A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 4 G 0 4 6 |
| C 0 1 B 31/04 | 1 0 1 | C 0 1 B 31/04 | 1 0 1 B 5 H 0 2 9 |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | D 5 H 0 5 0 |
| 4/62 | | 4/62 | Z |
| 10/40 | | 10/40 | Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-370322(P2001-370322)

(22) 出願日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(71) 出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72) 発明者 河井 隆伸

滋賀県近江八幡市中村町39-3

(72) 発明者 脇阪 敬

滋賀県近江八幡市西本郷町東6-9

(72) 発明者 本川 健一

滋賀県近江八幡市桜宮町210-1

(74) 代理人 100086287

弁理士 伊東 哲也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン系二次電池用負極材およびその製造方法、および該負極材を用いたリチウムイオン系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 携帯電話、PDA、パソコン等の可搬型機器類などに用いられる、プロピレンカーボネートの存在下でもその分解を抑制することが可能で、かつ高容量、高負荷特性、かつ取り扱い性に優れるリチウムイオン系二次電池用負極材及びその製造方法、並びに該負極材を用いたリチウムイオン系二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛質であるコア材の粒子表面が黒鉛骨格で形成される基底面(100)面及び/又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなることを特徴とするリチウムイオン系二次電池用負極材、および炭素質または黒鉛質のコア材の粒子表面にメカノケミカル法によりスキン材として非晶質ピッチまたは晶質ピッチを被覆後、更に不融化、炭素化及び黒鉛化処理をして粒子表面が炭素骨格で形成される基底面(100)面及び/又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなることを特徴とするリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛質であるコア材の粒子表面が、黒鉛骨格で形成される基底面(100)面及び／又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなることを特徴とするリチウムイオン系二次電池用負極材。

【請求項2】 前記コア材の粒子の長径aと短径bとの比a/bが、2以下の炭素質の粒子であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材。

【請求項3】 前記コア材の粒度が5～50μmで、かつ3μm以下の粒子の存在割合が3容量%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材。

【請求項4】 炭素質または黒鉛質のコア材の粒子表面にメカノケミカル法によりスキン材として非晶質ピッチまたは晶質ピッチを被覆後、更に不融化、炭素化及び黒鉛化処理をして粒子表面が黒鉛骨格で形成される基底面(100)面及び／又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなることを特徴とするリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

【請求項5】 前記コア材の粒子の長径aと短径bとの比a/bが、2以下の炭素質の粒子であることを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

【請求項6】 前記コア材が偏光顕微鏡下での観察において晶質部分のニードル状部分の割合が50%以下の石油系及び石炭系焼成コークスの粉末、生コークスの粉末、メソフェーズピッチ粉末の炭素化物または黒鉛化物から選ばれる請求項4または5に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

【請求項7】 前記コア材の粒度が5～50μmで、かつ3μm以下の粒子の存在割合が3容量%以下であることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか1項に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

【請求項8】 前記スキン材が、光学的等方性または異方性メソフェーズピッチで、かつ軟化点が200℃以上、400℃以下であることを特徴とする請求項4ないし7のいずれか1項に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

【請求項9】 前記メカノケミカル処理を、コア材とスキン材の重量比が100:10～30で混合磨砕処理することを特徴とする請求項4ないし8のいずれか1項に記載のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法。

【請求項10】 請求項4から9のいずれか1項に記載の製造方法により得られた負極材を用いたことを特徴とするリチウムイオン系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、携帯電話、携帯情報端末、ビデオカメラ、パソコン等の可搬型機器類など

に用いられるリチウムイオン系二次電池用負極材及びその製造方法、及び該製造方法により得られる負極材を用いたリチウムイオン系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池はハイパワー、高容量の二次電池として携帯電話、パソコン、携帯情報端末(PDA)等の可搬型機器類に多く使用され、今後ともその需要が更に高くなると予想されている。このような可搬型機器類の小型化への流れを受け、リチウムイオン系二次電池も小型・軽量化の要請を受けている。

【0003】 そのため、リチウムイオン系二次電池を構成するパーツや材料も高性能化の動きが活発になっている。電池の性能を左右するカーボン系負極材についても例外ではない。

【0004】 近年更に、ポリマーを用いて電解質をゲル化し、外装に缶の代わりに薄くて軽いアルミラミネートフィルムを用いたりリチウムポリマー二次電池が発売され、更に電池の薄型化、軽量化に寄与するようになった。

【0005】 これらの二次電池の中でもとりわけリチウムポリマー二次電池は、ゲル化したポリマー電解質の中に加える可塑剤としてプロピレンカーボネイト(以下PCと略す)を用いる例が多い。

【0006】 しかし、現在主流で用いられている黒鉛質系負極材は、その表面でPCの分解を促進するため、電池作製上PCを使用できない例がほとんどである。例えば、G. C. Chung et al., J. Elec. Soc., 146(5) 1664 (1999)及びG. C. Chung et al., J. Elec. Soc., 147(12) 4391 (2000)によると黒鉛表面のエッジ構造とPCの相互作用について詳細に考察されている。また、M. Yoshio et al., J. Elec. Soc., 147(4) 1245 (2000)では、天然黒鉛の表面にCVD処理で炭素被覆することで耐PC性を改善できることが紹介されて、現在では上市されている。

【0007】 しかしながら、CVDというコストのかかる手法を用いていることから、電池メーカーが要求している安価な材料という点で無理がある。

【0008】 現在リチウムポリマー二次電池用には、既存の負極材の中では、比較的耐PC性の良いMCMB(メソカーボンマイクロビーズ)が主に使われているようであるが、容量は300～310mAh/g程度で将来の高容量電池用には容量的に不足である。また、価格も高く、電池製造のコストダウンが図りにくい等の難点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 このような状況から、リチウムイオン系二次電池の負極材として、プロピレンカーボネイトの存在下でもその分解を抑制することが可

能で、かつ高容量、高負荷特性、かつ取り扱い性に優れたリチウムイオン系二次電池用負極材の開発が望まれている。

【0010】従って、本発明の目的は、携帯電話、PDA、パソコン等の可搬型機器類などに用いられる、プロピレンカーボネイトの存在下でもその分解を抑制することが可能で、かつ高容量、高負荷特性、かつ取り扱い性に優れたリチウムイオン系二次電池用負極材を提供することである。

【0011】また、本発明の別の目的は、かかる特性の優れたリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法を提供することである。

【0012】さらに、本発明の別の目的は、上記本発明の製造方法により得られた負極材を用いたリチウムイオン系二次電池を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために種々検討した結果、黒鉛化された炭素質母材（コア材）粒子表面に黒鉛骨格で形成される基底面（100）面及び／又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなるように形成することにより、上記課題が達成できるリチウムイオン系二次電池用負極材及びその製造方法が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0014】すなわち、本発明では、炭素質または黒鉛質の母材（コア材）にメカノケミカル法により非晶質ピッチまたは晶質ピッチを被覆後、軽度不融性化、炭素化及び更には黒鉛化することにより、コア部分と被覆部分（スキン部）の熱収縮の差によって、より熱収縮の大きいスキン部が、炭素化時にコア粒子の周方向に張力がかかり、結果としてスキン部は、黒鉛骨格の基底面（100）面及び／又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなる面の混合状態の面が選択的に形成される。

【0015】この結果、PC（プロピレンカーボネイト）の存在下でもPCと黒鉛エッジ構造との相互作用を起こしにくく、PCの分解を抑制可能な高容量、高負荷特性、且つ取り扱い性に優れたリチウムイオン二次電池用及びリチウムポリマー二次電池用カーボン負極材を調製することができる。

【0016】本発明の方法によると、乾式で混合後にメカノケミカル処理をするだけで、溶剤、ガス類等の材料を使用する必要が無い、副生成する溶剤、ガス類を処理するための設備、更には種々の環境対策に費用をかける必要も無く、製造コストを低く押さえることができる。

【0017】以上の如き処理によって得られた本発明の耐PC性の優れた負極材を使用すると、高容量でガス発生量の少ないPCを含む組成の電解液を用いたリチウムイオン系二次電池、PCを可塑剤として用いたリチウム

ポリマー二次電池の製造が可能となる。

【0018】このように本発明のリチウムイオン系二次電池用負極材は、黒鉛質であるコア材の粒子表面が黒鉛骨格で形成される基底面（100）面及び／又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなることを特徴とするものである。

【0019】また、本発明のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法は、炭素質または黒鉛質のコア材（母材）の粒子表面にメカノケミカル法によりスキン材として非晶質ピッチまたは晶質ピッチを被覆後、更に不融性化、炭素化及び黒鉛化処理をして粒子表面が黒鉛骨格で形成される基底面（100）面及び／又はアモルファスな被膜部分で覆われた全体が黒鉛からなることを特徴とするものである。

【0020】さらに、本発明のリチウムイオン系二次電池は、上記本発明の製造方法により得られた負極材を用いたことを特徴とするものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウムイオン系二次電池用負極材及びその製造方法並びに該製造方法により得られた負極材を用いたリチウムイオン系二次電池について詳細に説明する。

【0022】1. コア材材質

炭素質の粒子であって、その粒子の長径 a と短径 b との比 a/b が2以下で、配向の小さいものであれば、特に限定しない。具体的には、（1）偏光顕微鏡下での観察において、晶質部分のニードル状部分の割合（N率）が50%以下の石油系及び石炭系焼成コークスの粉末または生コークスの粉末、（2）メソフェーズピッチ粉末の炭素化品または黒鉛化品で a/b が2以下である粒子であれば特に問わない。前記比 a/b が2より大きいと、メカノケミカル処理によるピッチの被覆が不均一となり、コア材表面のエッジ構造を充分被覆できなくなり、耐PC性が充分発揮できなくなり、好ましくない。また、前記N率が50%を超えるコークス系粒子は、即ち配向の大きいものであり、この塊を粉砕すれば、自ずとその配向面で剥離・粉砕されやすく、前記 a/b が3を超える粒子となり、同様に被覆が不均一となり、好ましくない。

【0023】2. コア材の粒度

コア材の平均粒子径は市販の負極材と同程度であれば、特に問わない。具体的には、コア材の平均粒子径は5～50 μm であることが好ましい。コア材の平均粒子径が5 μm 以下では、比表面積が大きくなり、この結果負極材として用いても充放電時の不可逆容量が大きくなり好ましくない。一方、コア材の平均粒子径が50 μm 以上では、その粒度分布上、負極電極シートの厚さを越える粒子、即ち80 μm 以上の粒子を多く含むため、好ましくない。なお、コア材の平均粒子径が、5～50 μm であつても3 μm 以下の粒子の存在割合は、3容量%以

□

下、好ましくは1容量%以下であることが必要である。
3 μ m以下の粒子の存在割合がこれより多いと、メカノケミカル処理に預からない微粒子としてそのまま残存してしまうので好ましくない。

【0024】3. コア材の不融化及び炭素化の条件
コア材としてピッチを用いる場合にはコア材の不融化、炭素化が必要であり、この不融化は、上記コア材を粉碎後、空气中280~320℃で酸化処理を行い、不融化し、これを整粒して用いる。このようにして不融化して得られたコア材の炭素化は、被処理物の酸化減耗を防ぐために炭酸ガス、窒素ガスなどの非酸化性雰囲気で行うのが好ましく、焼成温度は、700℃以上であれば良いが、1200℃以下が好ましい。焼成温度が700℃未満では炭素化の点で熱分解が十分ではなく、また、1200℃を越える温度では炉の耐久性、製造コストの点で現実的ではない。このように非酸化性雰囲気下で焼成して得られた炭素質材料を、更に2800~3200℃の範囲で予め黒鉛化して用いてもよい。2800℃以下では、黒鉛の結晶化が十分に進まず、好ましくない。3200℃より高温では実質上処理できない。

【0025】4. スキン部の材質

炭素質材料または黒鉛化された炭素質コア材粒子表面を被覆するスキン部の材質は、光学的等方性または異方性即ちメソフェーズピッチで軟化点が、200℃以上、400℃以下のものでコア材の平均粒径程度以下に微粉碎したものが選ばれる。軟化点が200℃以下では、その後工程での不融化が困難で本用途に使用できず、軟化点が400℃以上のものは、実質的に軟化点が無いことになり、メカノケミカル処理にかけることができず好ましくない。また、スキン部に用いる材質の粒径がコア材の平均粒径より大きいと、メカノケミカル処理時間を長く必要としたり、均一な被覆ができなかったりするのでは好ましくない。

【0026】5. メカノケミカル処理

一般にメカノケミカル処理は、擂潰機を使用しコア材とスキン材を重量比がコア/スキン=100/10~30で混合磨砕処理することで達成できるが、本発明の場合、コア材表面を完全に被覆することが大切なので、むしろ市販のメカノケミカル処理装置を使用することが望ましい。市販の装置としては、例えば、ホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョンシステムAMシリーズ、AMSシリーズ、株式会社奈良機械製作所のハイブリタイザーNHSシリーズなどが挙げられる。これらの装置を使用すれば、数分から数十分で均一な被膜をコア材表面に形成することができる。擂潰機を用いた場合は、スキン材の粒度をコア材の平均粒径の少なくとも3分の1以下にして、処理時間も、少なくとも4時間以上かける必要がある。

【0027】6. スキン部の不融化

このようにして得られたメカノケミカル処理品は、空気

□

中で熱処理し、不融化する。不融化の温度は特に限定されるものではないが、処理物の燃焼を防ぐ目的で通常は320℃以下で行う。

【0028】7. スキン部の焼成

不活性ガス雰囲気中または還元性雰囲気中で焼成し、不融品中の揮発分を除去する。焼成温度は特に限定されないが、通常は600℃以上で十分である。

【0029】8. スキン部の黒鉛化

このように処理して得られた焼成品は不活性ガスまたは還元性雰囲気中で黒鉛化し、リチウムイオン系二次電池用負極材を製造する。黒鉛化の温度は2800℃以上とする。黒鉛化の温度が2800℃未満の場合には、放電容量が低下して好ましくない。このスキン部の黒鉛化処理過程において、用いた炭素質コア材も同時に黒鉛化される。

【0030】このような黒鉛化処理により、炭素質材料粒子の表面に黒鉛骨格で形成される基底面(100)面及び/又はアモルファス面の混合状態の面が選択的に形成される。

【0031】次に、上記本発明の製造方法により得られた負極材を用いて、リチウムイオン系二次電池を製造することができる。この二次電池の構成自体は、従来から公知のものであり、例えば、該負極材に、ポリフッ化ビニリデン等のバインダーを溶解したN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤を加え、十分に混合後ペースト化する。この負極材とバインダーとの混合比(重量比)は負極材の粒度や比表面積にもよるが100:5~100:15とすることが望ましい。バインダーにはPVDFの他にEPDM(エチレンプロピレンジエンモノマー)やスチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の公知の材料を用いることができる。このようにして得られたペーストをドクターブレード等を用いて銅箔表面に塗布し、これを例えば、約150℃で1時間程度乾燥後、圧延し、電極シートを形成する。

【0032】正極材料は特に限定されるものではないが、当該分野で公知の金属LiのほかLiCoO₂、LiNiO₂又はLiMn₂O₄等のリチウム含有化合物或はこれらの混合物を用いることができる。また、セパレーターも特に限定されるものではなく、従来公知の材料を用いることができる。

【0033】電解質としては、LiCl、LiBr、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄等のリチウム塩を単独で又はこれらの2種類以上の塩を混合して用いることができる。

【0034】また、電解液としてはリチウム塩を溶解する、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)等の非プロ

トン性低誘電率の公知の溶媒を単独で又はこれらの2種

□

以上の溶媒を混合して用いてもよい。

【0035】

【作用】かかる本発明のリチウムイオン系二次電池用負極材の製造方法によれば、黒鉛質の母材の表面に形成されたスキン部は、黒鉛骨格の基底面(100)面及び/又はアモルファス面の混合状態の面が選択的に形成され、この結果、PC(プロピレンカーボネイト)の存在下でもPCと黒鉛エッジ構造との相互作用を起しにくく、PCの分解を抑制可能な、高容量、高負荷特性、且つ取り扱い性に優れたリチウムイオン系二次電池用カーボン負極材を調製することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

平均粒子径18.4 μ mで軟化点360℃、メソフェーズ量95%のメソフェーズピッチを空气中で昇温しながら最高温度300℃にて1時間熱処理し不融化を行った。

【0037】不融化して得られたメソフェーズピッチを解砕後、窒素雰囲気下1000℃にて1時間熱処理し、更に黒鉛化炉に移して、アルゴン雰囲気下3000℃で0.5時間熱処理した。

【0038】このようにして得られた黒鉛粉末を乾式分級で3 μ m以下の粒子が0%になるように整粒した。得られた黒鉛粉末は(株)セイシン企業製の粒度分布測定機LMS-30を用いて測定した平均粒子径が15.1 μ m、リガク(株)製のX線回折測定装置(Rod B system型)を用いて、Cu-K α 線をNiで単色化し、「日本学術振興会法」に準拠して測定した平均層面間隔(以下d(002)と示す)が0.3363nmであり、この粒子の長径aと短径bとの比a/bは1.51であった。

【0039】この黒鉛粉末100重量部に対してこの黒鉛と同じ原料であるメソフェーズピッチ25重量部をブレンダーに仕込み、5分間処理を行い、均一に混合させた。更にホソカワミクロン(株)製メカノフュージョンAM80F型にて0.25時間メカノケミカル処理をし、黒鉛粉末の周囲にメソフェーズピッチをコーティングした。このようにコーティングされたメソフェーズ部分を空气中にて昇温しながら最高温度300℃で1時間、不融化した後、全体を解砕した。

【0040】このようにして得られた粉末を窒素雰囲気下1000℃にて1時間焼成し、その後、更にアルゴン雰囲気下3000℃で0.5時間熱処理し、平均粒子径15.6 μ mを有するリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0041】実施例2

実施例1の前半部の処理工程で得られた黒鉛粉末を用い、この黒鉛粉末100重量部に対し光学的等方性ピ

□

チ25重量部をブレンダーに仕込み、実施例1と同様に5分間処理を行い、均一に混合させた。更に実施例1とまったく同様にメカノケミカル処理をし、黒鉛粉末の周囲に該光学的等方性ピッチをコーティングした。これを実施例1と同様に空气中にて300℃にてコーティングされたピッチ部分を空気酸化処理した後、全体を解砕した。この粉末を窒素雰囲気下1000℃で焼成し、更に、アルゴン雰囲気下3000℃で熱処理し、平均粒子径が15.9 μ mのリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0042】実施例3

偏光顕微鏡下での観察で、品質部分のニードル状部分の割合(N率)が、48%であり平均粒子径が18.9 μ mである石炭系コークス100重量部に対して、実施例1で使用したメソフェーズピッチ25重量部をブレンダーに仕込み5分間処理を行い、均一に混合させた。更に実施例1とまったく同様にメカノケミカル処理をし、該コークス粉末の周囲にメソフェーズピッチをコーティングした。これを更に実施例1とまったく同様に空气中にて300℃にてコーティングされたピッチ部分を空気酸化処理した後、全体を解砕した。この粉末を窒素雰囲気下1000℃で焼成し、更にアルゴン雰囲気下3000℃にて熱処理し、平均粒子径が16.3 μ mのリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0043】実施例4

実施例1において、メカノケミカル処理を石川工場(株)製の大型播潰機で4時間処理した以外は実施例1とまったく同様に処理し、平均粒子径15.9 μ mのリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0044】実施例5

実施例1の黒鉛粉末とメソフェーズピッチの配合を、黒鉛粉末100重量部に対しメソフェーズピッチ15重量部にした他は実施例1とまったく同様に処理して、平均粒子径15.1 μ mのリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0045】比較例1

実施例1で使用した平均粒子径18.4 μ mの軟化点360℃、メソフェーズ量95%のメソフェーズピッチを、空气中で昇温しながら最高温度300℃にて1時間熱処理して不融化を行い、解砕後、不活性雰囲気下1000℃にて1時間熱処理し、更に黒鉛化炉に移して、アルゴン雰囲気下3000℃で0.5時間熱処理した。これを乾式分級で3 μ m以下が0%になるように整粒し、平均粒径15.2 μ mのリチウムイオン系二次電池負極材用炭素材を得た。

【0046】比較例2

実施例1で使用した黒鉛粉末100重量部に対し、同じく実施例1で使用したメソフェーズピッチ40重量部に

□

した以外は実施例 1 とまったく同様に処理して、平均粒子径 15.8 μm のリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0047】比較例 3

実施例 1 の最終処理温度を 1000℃にした以外は、実施例 1 とまったく同様に処理して、平均粒子径 15.7 μm のリチウムイオン系二次電池用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0048】比較例 4

実施例 1 において、メカノケミカル処理を石川工場（株）製の大型擂潰機で 1 時間処理した以外は実施例 1 とまったく同様に処理して、平均粒子径 15.7 μm のリチウムイオン系二次電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0049】比較例 5

軟化点 82℃のキノリン不溶分を含有しないピッチを、窒素気流下 500℃にて 36 時間熱処理し、揮発分 4.5% のコークスを得た。これを粉碎後、窒素気流下 1000℃にて焼成し、更に黒鉛化炉に移して、アルゴン雰囲気下 3000℃で黒鉛化した。これを、乾式分級で 3 μm 以下が 0% になるように整粒した。得られた黒鉛粉末は平均粒径 16.1 μm で、 $d(002)$ が 0.3357 nm であり、 $a/b=3.20$ である。以下、実施例 1 と同様にメカノケミカル処理、熱処理をし、平均粒子径 17.1 μm のリチウムイオン電池用ハイブリッド型炭素材を得た。

【0050】比較例 6

実施例 1 と同じ黒鉛粉末 100 重量部に対し、ノボラック *

□

*ク型ストレートフェノール樹脂 20 重量部にした以外は実施例 1 とまったく同様に処理して、平均粒子径 16.9 μm のリチウムイオン電池負極材用ハイブリッド型炭素材を得た。これらの各実施例及び比較例によって得られた結果を表 1 に纏めて示す。

【0051】電池性能試験

各実施例及び比較例によって得られた炭素粉末 100 重量部とポリフッ化ビニリデン 10 重量部に、N-メチル-2-ピロリドンを混合後ペースト化した。このペーストをドクターブレードを用いて銅箔上に塗布した後に 150℃で 1 時間乾燥後、1 t/cm² でプレスし、厚さ 80 μm の電極シートとした。対極と参照極に Li 金属を用い、電解液として 1M-LiClO₄/EC:MEC (体積比 1:1)、及び 1M-LiClO₄/PC:EC:MEC (体積比 1:1:2) の 2 種類を用いて、各々の三極式ビーカーセルを構成し、充放電試験を行った。充放電試験は以下に述べる条件で行った。充電条件は、電流密度 0.5 mA/cm² で 10 mV になるまで充電し、電圧が 10 mV になった時に定電圧充電に切り換え、電流値が 0.001 mA になるまで充電した。放電条件は、電流密度 0.5 mA/cm² で 1.5 V まで放電した。測定環境温度は 30℃で、測定範囲は 0.01~1.5 V である。得られた炭素粉末の平均層間隔は X 線回折（「日本学術振興会法」に準拠）により求めた。表 1 には、各測定結果を併せて示した。

【0052】

【表 1】

| | X 線回折結果 | | | | 電解液 EC:MEC=1:1 | | 電解液 PC:EC:MEC=1:1:2 | |
|-------|-------------------|----------------------|---------|----------|----------------|------|---------------------|------|
| | 平均粒子径 | 嵩密度 | d (002) | Lc (002) | 放電容量 | 効率 | 放電容量 | 効率 |
| | (μm) | (g/cm ³) | (nm) | (nm) | (mAh/g) | (%) | (mAh/g) | (%) |
| 実施例 1 | 15.6 | 1.35 | 0.3362 | > 100 | 338.2 | 93.8 | 332.9 | 92.2 |
| 実施例 2 | 15.9 | 1.34 | 0.3363 | 93 | 335.5 | 93.4 | 330.9 | 91.8 |
| 実施例 3 | 16.3 | 1.37 | 0.3365 | > 100 | 339.1 | 92.1 | 337.2 | 91.1 |
| 実施例 4 | 15.9 | 1.39 | 0.3362 | > 100 | 334.9 | 93.2 | 328.1 | 91.5 |
| 実施例 5 | 15.1 | 1.33 | 0.3364 | 96 | 337 | 93.5 | 320.9 | 90.9 |
| 比較例 1 | 15.2 | 1.29 | 0.3363 | > 100 | 323.5 | 94 | 298.1 | 87.1 |
| 比較例 2 | 15.8 | 1.19 | 0.3367 | 85 | 325.7 | 91.3 | 324.8 | 84.6 |
| 比較例 3 | 15.9 | 1.21 | 0.3368 | 71 | 323.4 | 89.9 | 315.9 | 82.1 |
| 比較例 4 | 15.7 | 1.19 | 0.3363 | 97 | 322.1 | 92.7 | 319.5 | 76.3 |
| 比較例 5 | 17.1 | 1.22 | 0.3361 | > 100 | 347.9 | 89.3 | 318.4 | 73.8 |
| 比較例 6 | 16.9 | 1.15 | 0.3368 | 63 | 302.6 | 80.6 | 279.5 | 79.8 |

【0053】表 1 に示された各測定結果から明らかなように、本発明の実施例では、いずれも電解液が PC:EC:MEC=1:1:2 の評価においても、放電容量が 320 mAh/g 以上で、充放電効率が 90% 以上と高く、良好のものが得られた。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、炭素質または黒鉛質であるコア材の粒子表面にメカノケミカル法により非晶質ピッチもしくは晶質ピッチを被覆後、不融性、炭素化、黒鉛化することによって、PC を混合させた電解液での

(7)

特開 2003-173774

□□

□□

初回充放電容量が良好であり、リチウムイオン二次電池

の使用可能範囲が広がるという利点がある。

フロントページの続き

(72) 発明者 片岡 恭子
滋賀県近江八幡市鷹飼町南 4-2-2

F ターム(参考) 4G046 EA02 EB06 EC02 EC06
5H029 AJ03 AJ07 AK03 AL07 AM03
AM07 AM16 DJ16 DJ17 DJ18
HJ05 HJ13
5H050 AA08 AA13 BA17 CA07 CB08
DA03 DA09 EA08 FA17 FA18
FA19 FA20 GA02 GA22 GA27
HA05 HA13 HA14